









Process for the selective removal of H2S

Patent number: EP0520316
Publication date: 1992-12-30
Inventor: RANKE GERHARD DIPL-ING (DE)
Applicant: LINDE AG (DE)
Classification:
- international: B01D53/14; B01D53/34
- european: B01D53/14D; B01D53/14E; B01D53/14H4; B01D53/52
Application number: EP19920110235 19920617
Priority number(s): DE19914121436 19910628

Also published as:

 JP5184862 (A)
 DE4121436 (A1)
 EP0520316 (B1)

Cited documents:

 US3737392
 DE2226215
 EP0359991
 WO8701961
 US4714480
more >>

Report a data error here

Abstract of EP0520316

In the selective removal of H₂S from a dirty gas in a scrubber using a chemically active washing agent, the aim is to remove as little as possible of the CO₂, contained in the dirty gas, with the H₂S with complete removal and enrichment of the H₂S. For this purpose, the invention teaches a process using a washing column, enrichment column and regeneration column, enrichment of the H₂S in the liquid phase being carried out in the enrichment column by heating and by pressure reduction. In addition, a part-stream of the regenerated washing agent can be passed into the enrichment column for backwashing the H₂S at the head of the enrichment column. The dirty gas can advantageously be subjected to a course prescrubbing. In this case, the washing agent loaded in the prescrubber can be delivered directly to the regeneration.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

Process for the selective removal of H₂S

Description of EP0520316

Die Erfindung betrifft ein verfahren zum Reinigen eines mindestens H₂S und CO₂-haltigen Rohgasstromes durch eine für H₂S selektive Sauergaswäsche mit einem chemisch wirkenden Waschmittel, wobei die Sauergaswäsche eine Waschsäule, eine H₂S-Anreicherungszone in einer Anreicherungssäule und eine Regeneriersäule umfasst, wobei mit H₂S und CO₂ beladenes Waschmittel aus der Waschsäule in die Anreicherungssäule geführt wird, wobei aus der Anreicherungssäule mit H₂S angereichertes Waschmittel in die Regeneriersäule geleitet wird, wobei regeneriertes Waschmittel aus der Regeneriersäule im indirekten Wärmetausch gegen beladenes Waschmittel aus der Waschsäule in die Waschsäule rückgeführt wird und wobei aus der Waschsäule ein H₂S-freier Produktgasstrom, aus der Anreicherungssäule ein Restgasstrom und aus der Regeneriersäule eine H₂S-reiche Gasfraktion gewonnen wird.

Selektive chemische H₂S-Wäschen finden überall dort Anwendung, wo aus einem Rohgas H₂S entfernt werden muss, im Rohgas ebenfalls enthaltenes CO₂ aber zumindest teilweise im Gas verbleiben kann oder soll. Beispiele für derart zu behandelnde Gase bilden Erdgas, Abgase aus einer Claus-Anlage oder Heizgase, bevorzugt für den Betrieb eines Gas- und Dampfturbinen-Kraftwerks (GuD-Kraftwerk). Gerade bei Heizgasen eines GuD-Kraftwerks wird angestrebt, dass ein möglichst geringer Teil des CO₂ bei der H₂S-Auswaschung dem Rohgas verlorengeht, da das CO₂ bei der Entspannung in der Gasturbine zusätzliche Energie liefert.

Bei der selektiven H₂S-Entfernung aus Rohgasen mittels chemischer Wäsche werden üblicherweise für die unterschiedlichen Anwendungsbereiche Verfahren mit einer Waschsäule und einer Warmregenerierung angewandt. Die für die H₂S-Auswaschung benötigte Bodenzahl in der Waschsäule ist dabei festgelegt durch die geforderte H₂S-Endreinheit des Rohgases. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise aus der DE-PS 24 22 581 bekannt.

Bei der Aufbereitung von Rohgasen mit einem im Verhältnis zum mitgeführten H₂S hohen CO₂-Anteil, wie sie beispielsweise bei der partiellen Oxidation von Kohle gewonnen werden, genügt oft eine selektive H₂S-Wäsche nicht aus, um eine clausfähige Fraktion zu erhalten. In solchen Fällen wird die H₂S-Fraktion aus der ersten Wäsche einer zweiten Wäsche unterzogen, um eine H₂S-Fraktion mit einem für eine Claus-Anlage erforderlichen hohen H₂S-Gehalt zu erhalten. Nachteile hierbei sind, dass zwei komplette Wäschen eingesetzt werden müssen und dass das gesamte in der ersten Wäsche ausgewaschene und in der Regenerierung ausgetriebene H₂S in der Nachwäsche wieder gelöst werden muss.

Eine modifizierte Verfahrensvariante des beschriebenen Grundverfahrens lehrt die US-4,773,921. Im dort beschriebenen Verfahren wird zwischen Wasch- und Regeneriersäule eine Anreicherungssäule geschaltet. Das beladene Waschmittel wird aus der Waschsäule in die Anreicherungssäule geleitet, wo es mit einem Teilstrom der bei der Warmregenerierung gewonnenen und verdichteten H₂S-Fraktion gestrippt wird. Durch das Strippen mit dem H₂S-reichen Gas der H₂S-Fraktion muss das im Waschmittel gelöste CO₂ durch H₂S verdrängt werden. Dazu muss in der Anreicherungssäule mit einem hohen H₂S-Überschuss gearbeitet werden. Das von der Anreicherungssäule abgezogene H₂S/CO₂-Gasgemisch muss daher verdichtet und in der Waschsäule erneut entschwefelt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art aufzuzeigen, mit dem die beschriebenen Nachteile auf einfache Art und Weise überwunden werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die H₂S-Anreicherung in der Flüssigphase in der Anreicherungssäule durch Erwärmung und durch eine Drucksenkung durchgeführt wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass das in der Anreicherungszone bei der Anwärmung und Drucksenkung des beladenen Waschmittels freiwerdende Gas im wesentlichen aus CO₂ besteht. Es findet also eine H₂S-Anreicherung in der Flüssigphase statt. Der vom Kopf der Anreicherungssäule abgezogene Restgasstrom enthält einen hohen CO₂-Anteil und gegebenenfalls geringe Mengen an H₂S. Die Anwärmung des beladenen Waschmittels vor der Einleitung in die Anreicherungssäule erfolgt über eine äussere Wärmezufuhr und/oder bevorzugt über einen indirekten Wärmetausch mit dem wärmeren,

regeneriertem Waschmittel.

Als chemische Waschmittel für die erfindungsgemässe selektive H₂S-Auswaschung sind vor allem tertiäre Amine und die sogenannten "spherical hindered" Amine geeignet. Mit Vorteil werden diese Waschmittel in wässriger Lösung eingesetzt. Bei den tertiären Aminen beruht die Selektivität für H₂S gegenüber CO₂ auf der Reaktionsgeschwindigkeit, da CO₂ nicht unter Carbamat-Bildung, sondern nur als Bicarbonat/Carbonat chemisch gebunden werden kann. Bei den "spherical hindered" Aminen wird durch den Molekülaufbau und die Lage des Stickstoffes im Molekül die Reaktion mit CO₂ behindert, während H₂S ungehindert mit dem Amin reagieren kann. Für die chemische Wäsche können zum Waschmittel auch Zusätze zugegeben werden, die die Stoffeigenschaften der Amine verbessern.

Zusätzliche Vorteile sind im erfindungsgemässen Verfahren dadurch zu erzielen, dass das Waschmittel im Sumpf der Anreicherungssäule erwärmt wird. Durch die Erwärmung des Waschmittels im Sumpf der Anreicherungssäule wird die Ausgasung des CO₂ unterstützt. Ausserdem lassen sich die Temperaturen in der Anreicherungszone dadurch regeln. Die zuzuführende Wärme kann beispielsweise von den von der Warmregenerierung abgezogenen Waschmittel vor dem indirekten Wärmetausch mit dem aus der Waschsäule abgezogenen Waschmittel, von Wasser bzw. Wasserdampf oder von einem Fremdwärmeträger entnommen werden.

Bevorzugt wird ein Teil des vom Sumpf der Anreicherungssäule abgezogenen Waschmittels in einem Reboiler erwärmt, teilweise verdampft und wieder dem Sumpf zugegeben. Aufgrund des hohen Wassergehalts des Waschmittels besteht der Dampf hauptsächlich aus Wasserdampf. Das Waschmittel im Sumpf der Anreicherungssäule wird dabei mit dem Dampf gestrippt, wodurch im wesentlichen CO₂ aus dem Waschmittel freigesetzt wird.

Mit Vorteil wird ein Teilstrom des regenerierten Waschmittels aus der Regenerierungszone vom zur Absorptionszone rückgeführten Waschmittelstrom abgezweigt und in eine Rückwaschzone im oberen Bereich der Anreicherungssäule geführt. Dabei wird der Teilstrom des regenerierten Waschmittels an einer Stelle in die Anreicherungssäule geleitet, die über der Einspeisestelle des aus der Waschsäule abgezogenen, beladenen Waschmittels in die Anreicherungssäule liegt. Der eingeleitete Teilstrom löst wieder H₂S aus dem in der Anreicherungssäule freigesetzten Gas aus. Es kommt zu einer Rückwaschung des H₂S am Kopf der Anreicherungssäule. Der H₂S-Gehalt im Restgasstrom kann damit erheblich gesenkt werden.

Mit zusätzlichem Vorteil verbunden ist eine Verfahrensführung, bei der der Teilstrom des regenerierten Waschmittels aus der Regeneriersäule nach dem indirekten Wärmetausch mit dem in der Absorptionszone beladenen Waschmittel vom in die Absorptionszone geleiteten, regenerierten Waschmittel abgezweigt wird.

Im erfindungsgemässen Verfahren kann mit Vorteil zwischen der Rückwaschzone und der Anreicherungszone der Anreicherungssäule eine Anwärmung des Waschmittels erfolgen. Die Anwärmung kann beispielsweise ausserhalb der Anreicherungssäule durchgeführt werden, indem das Waschmittel oberhalb eines Zwischenbodens aus der Rückwaschzone der Anreicherungssäule abgezogen und nach Erwärmung in die Anreicherungszone der Anreicherungssäule unterhalb des Zwischenbodens wieder eingespeist wird. Das Waschmittel kann aber auch innerhalb der Anreicherungssäule über Wärmetauscher zwischen der Rückwaschzone und der Anreicherungszone erwärmt werden.

In Weiterbildung der Erfindung kann der aus der Anreicherungssäule abgezogene Restgasstrom verdichtet und dem aus der Waschsäule gewonnenen Produktgasstrom zugemischt werden. Das bringt beispielsweise beim speziellen Anwendungsfall eines Heizgases für ein GuD-Kraftwerk besondere Vorteile, da das CO₂ im Heizgas den Energieertrag des GuD-Kraftwerks erhöht. Ist jedoch der H₂S-Gehalt des Restgases noch höher als gefordert, kann in einer anderen Weiterbildung der Erfindung der aus der Anreicherungssäule abgezogene Restgasstrom verdichtet und in die Waschsäule an einer Stelle eingeleitet werden, die unterhalb der Einspeisestelle des regenerierten Waschmittels, aber oberhalb der Einspeisestelle des Rohgasstromes liegt. In der Waschsäule wird in diesem Fall aus dem Restgas weiteres H₂S ausgewaschen, während CO₂ aufgrund der kurzen Kontaktzeit mit dem Waschmittel in der Absorptionszone mit dem Produktgas aus der Waschsäule abgezogen wird.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird der Rohgasstrom vor der Einleitung in die Waschsäule einer groben Vorwäsche unterzogen. In der Vorwäsche wird regeneriertes Waschmittel eingesetzt. Vor allem bei Rohgasen mit einem höheren H₂S-Gehalt fällt in der Vorwäsche wegen der kurzen Kontaktzeit

zwischen Waschmittel und Rohgas ein beladener Waschmittelstrom an, der wegen seines hohen H₂S- aber geringen CO₂-Anteiles direkt in die Warmregenerierung gegeben werden kann, ohne zuvor angereichert werden zu müssen. Damit kann der Umsatz in der Anreicherungssäule verringert werden, so dass die insgesamt erforderliche Waschmittelmenge im erfindungsgemässen Verfahren verringert werden kann.

Die Vorwäsche kann in einer kleineren, separaten Waschsäule erfolgen. Vorteilhafterweise werden die Vorwäsche in einem Säulenabschnitt einer Waschsäule unterhalb des Kaminbodens und die eigentliche Sauergaswäsche in derselben Waschsäule oberhalb des Kaminbodens durchgeführt. In der Vorwäsche werden im Vergleich zur Sauergaswäsche wesentlich weniger Böden eingesetzt. Die Vorwäsche weist lediglich etwa 1 bis 5 Böden auf. Wegen der guten Durchmischung bei sehr kurzer Kontaktzeit eignen sich für die Vorwäsche aber auch Strahlwäscher sehr gut.

Die Erfindung wird im folgenden anhand zweier schematisch dargestellter Ausführungsbeispiele noch näher erläutert.

Dabei zeigen:

Figur 1: Eine Wäsche mit Anreicherung und anschliessender Regenerierung des Waschmittels und
Figur 2: das erfindungsgemässe Verfahren mit zusätzlicher Vorwäsche.

In Figur 1 wird ein unter anderem H₂S und CO₂ haltiger Rohgasstrom 1 in die Waschsäule 2 eingeleitet. Am Kopf der Waschsäule 2 wird regeneriertes Waschmittel über Leitung 3 der Waschsäule 2 aufgegeben. Die Wäsche wird bei Rohgasdruck zwischen 5 und 100 bar und bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Die Sumpftemperatur der Waschsäule liegt etwa zwischen 40 und 80 DEG C, bevorzugt zwischen 50 und 70 DEG C. Am Kopf der Waschsäule 2 wird ein Produktgasstrom 4 gewonnen. Beladenes Waschmittel wird vom Sumpf der Waschsäule 2 über Leitung 5 abgezogen und nach indirektem Wärmetausch 6 mit dem regenerierten Waschmittel und nach einer Entspannung (7) über Leitung 8 in die Anreicherungssäule 9 geführt. Am Kopf der Anreicherungssäule 9 wird ein Teilstrom des regenerierten Waschmittels nach seiner Entspannung (42) über Leitung 10 zugeführt. Er dient zur Rückwaschung des H₂S in der Anreicherungssäule 9. Zwischen der Rückwaschzone im oberen Bereich der Anreicherungssäule 9 und der Einspeisestelle (8) des beladenen Waschmittels aus der Waschsäule 2 wird das Waschmittel erwärmt (41). Die H₂S-Anreicherung findet in der Flüssigphase in der Anreicherungszone unterhalb der Einspeisestelle des beladenen Waschmittels aus der Waschsäule 2 statt. Beladenes angereichertes Waschmittel wird vom Sumpf der Anreicherungssäule 9 über Leitung 11 abgezogen, wobei ein Teilstrom des Waschmittels aus Leitung 11 über Leitung 12 in einem Reboiler 13 erwärmt, teilweise verdampft und anschliessend in die Anreicherungssäule 9 über Leitung 14 zurückgeführt wird.

Vom Kopf der Anreicherungssäule 9 wird über Leitung 15 ein Restgasstrom aus der Anreicherungssäule abgezogen. Der nicht in die Anreicherungssäule rückgeführte Teil des Waschmittels aus Leitung 11 wird über Leitung 16 in die Regeneriersäule 17 geführt. In der Regeneriersäule 17 wird das Waschmittel durch eine Warmregenerierung von den gelösten Sauergasen befreit. Vom Sumpf der Regeneriersäule 17 wird über Leitung 18 regeneriertes Waschmittel abgezogen, wovon ein Teil über Leitung 19, den Reboiler 20 und Leitung 21 wieder in die Regeneriersäule 17 rückgeführt wird. Auf diese Weise wird für die Warmregenerierung erforderlicher Strippdampf erzeugt. Die Temperatur im Sumpf der Regeneriersäule 17 liegt etwa zwischen 100 und 130 DEG C. Vom Kopf der Regeneriersäule 17 wird das in der Warmregenerierung freiwerdende Gas über Leitung 22 abgezogen, im Kondensator 23 gekühlt und in den Abscheider 24 geleitet. Vom Abscheider 24 wird über Leitung 25 die H₂S-Fraktion abgezogen, während das Kondensat, hauptsächlich auskondensiertes Wasser, über Leitung 26 wieder in die Regeneriersäule 17 zurückgeführt wird. Der nicht über den Reboiler 20 in die Warmregenerierung zurückgeführte Teil des regenerierten Waschmittels aus Leitung 18 wird über Leitung 27 zur Pumpe 28 geführt. Das regenerierte Waschmittel wird anschliessend im Wärmetauscher 6 mit beladenem Waschmittel gekühlt und zusätzlich im Wärmetauscher 29, vorzugsweise mit Kühlwasser, auf die für die Sauergaswäsche notwendige Temperatur abgekühlt. Der kalte Waschmittelstrom 30 wird anschliessend in einen Hauptstrom in Leitung 3, der in die Absorptionszone der Waschsäule 2 geleitet wird, und einen Teilstrom 10, der in die Anreicherungssäule 9 geführt wird, aufgeteilt.

Das in Figur 1 gezeigte Verfahren kann zusätzlich folgende, gestrichelt dargestellte Ergänzungen erhalten. Der aus der Anreicherungssäule 9 abgezogene Restgasstrom 15 kann nach Verdichtung (31) dem Produktgasstrom zugemischt (32) oder in die Waschsäule eingeleitet (33) werden. Wird die H₂S-

Fraktion aus Leitung 25 in eine Claus-Anlage mit anschliessender Schwefel-Hydrierung gegeben, kann das Claus Tail Gas über Leitung 34 in die Anreicherungsäule 9 eingeleitet werden.

In Figur 2 ist eine weitere beispielhafte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens dargestellt. Äquivalente Verfahrensmerkmale zum Verfahren aus Figur 1 sind mit identischen Bezugsziffern bezeichnet. Im Unterschied zum Verfahren aus Figur 1 benutzt das Verfahren nach Figur 2 eine Vorwäsche des Rohgases. Die Waschsäule 2 ist dazu durch einen Kaminboden 35 in zwei Bereiche unterteilt. In der Absorptionszone oberhalb des Kaminbodens 35 findet die eigentliche H₂S-Auswaschung statt. Unterhalb des Kaminbodens 35 befindet sich die Vorwaschzone mit beispielsweise 2 Böden. Für die Vorwäsche wird vom gekühlten regenerierten Waschmittel in Leitung 30 ein Teilstrom 36 abgezweigt und unterhalb des Kaminbodens 35 in die Waschsäule 2 geleitet. Von der Vorwaschzone im Sumpfbereich der Waschsäule 2 wird aus der Vorwäsche beladenes Waschmittel über Leitung 37 abgezogen, im Wärmetauscher 38 mit bereits regeneriertem Waschmittel aus Leitung 27 angewärmt, entspannt (39) und über Leitung 40 dem angereicherten Waschmittelstrom in Leitung 16 zugemischt.

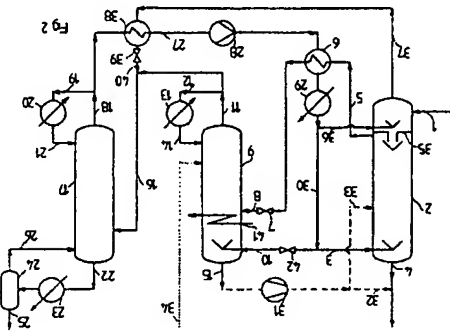
Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Process for the selective removal of H₂S

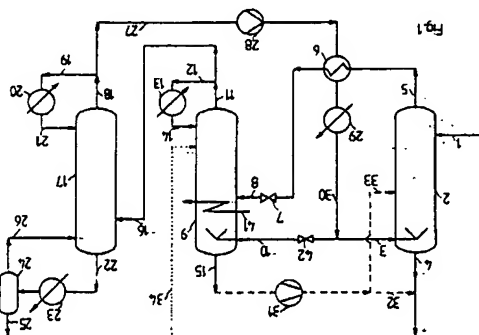
Claims of EP0520316

1. Verfahren zum Reinigen eines mindestens H₂S und CO₂-haltigen Rohgasstromes durch eine für H₂S selektive Sauer gaswäsche mit einem chemisch wirkenden Waschmittel, wobei die Sauer gaswäsche eine Waschsäule, eine H₂S-Anreicherungszone in einer Anreicherungs säule und eine Regeneriersäule umfasst, wobei mit H₂S und CO₂ beladenes Waschmittel aus der Waschsäule in die Anreicherungs säule geführt wird, wobei aus der Anreicherungs säule mit H₂S angereichertes Waschmittel in die Regeneriersäule geleitet wird, wobei regeneriertes Waschmittel aus der Regeneriersäule im indirekten Wärmetausch gegen beladenes Waschmittel aus der Waschsäule in die Waschsäule rückgeführt wird und wobei aus der Waschsäule ein H₂S-freier Produktgasstrom, aus der Anreicherungs säule ein Restgasstrom und aus der Regeneriersäule eine H₂S-reiche Gasfraktion gewonnen wird, dadurch gekennzeichnet, dass die H₂S-Anreicherung in der Flüssigphase in der Anreicherungs säule durch Erwärmung und durch eine Drucksenkung durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmittel im Sumpf der Anreicherungs säule erwärmt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teilstrom des von der Anreicherungs säule abgezogenen Waschmittels über einen Reboiler in die Anreicherungszone rückgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teilstrom des regenerierten Waschmittels vom zur Waschsäule rückgeführten Waschmittel abgezweigt und in eine Rückwaschzone im oberen Bereich der Anreicherungs säule geführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Teilstrom des regenerierten Waschmittels nach dem Wärmetausch mit beladenem Waschmittel vom in die Absorptionszone geleiteten, regenerierten Waschmittel abgezweigt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das zwischen der Rückwaschzone und der Anreicherungszone der Anreicherungs säule eine Anwärmung des Waschmittels erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Anreicherungs säule abgezogene Restgasstrom verdichtet und dem Produktgasstrom zugemischt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der aus der Anreicherungs säule abgezogene Restgasstrom verdichtet und in die Waschsäule an einer Stelle eingeleitet wird, die zwischen der Einspeisestelle des regenerierten Waschmittels und der des Rohgasstromes liegt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohgasstrom vor der Sauer gaswäsche einer Vorwäsche mit regeneriertem Waschmittel unterzogen wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorwäsche in einem Säulenabschnitt unterhalb eines Kaminbodens in der Waschsäule durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorwäsche in einem Strahlwäscher durchgeführt wird.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



17 11 10 10 10 10



17 11 10 10 10 10

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**